

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

МЕЛЬНИК ОЛЬГА МИХАЙЛІВНА,



УДК 666.63

**КОМПОЗИЦІЙНІ ВИСОКОМЦНІ, ЗНОСОСТІЙКІ МАТЕРІАЛИ
ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
НА ОСНОВІ НАНОПОРОШКІВ ZrO_2**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків–2014

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі матеріалів та технологій виготовлення виробів транспортного призначення Української державної академії залізничного транспорту Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Геворкян Едвін Спартакович,
Українська державна академія
залізничного транспорту, м. Харків,
професор кафедри матеріалів та технологій
виготовлення виробів транспортного призначення

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Семченко Галина Дмитрівна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», м. Харків
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла
та емалей

кандидат технічних наук, доцент
Пісчанська Вікторія Вікторівна,
Національна металургійна академія України,
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри хімічної технології кераміки і вогнетривів

Захист відбудеться « 30 » жовтня 2014 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «25» вересня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка нових матеріалів, серед яких все важливішу роль відіграють керамічні, вимагає створення таких технологічних основ їх отримання, які забезпечували б комплекс необхідних властивостей (міцність, тріщино- та зносостійкість тощо). Проблема прогнозування механічних властивостей є однією з ключових у загальному питанні розробки технічної кераміки і невідривно пов'язана з іншими складовими фундаментальної багатоступінчатої проблеми «хімічний склад, технологія, структура» - «структура – фізико-механічні властивості», яка була сформульована ще І.В. Тананаєвим.

В основі отримання матеріалів із заданими властивостями лежать процеси формування високощільної дрібнозернистої структури і нетрадиційні для звичайної мікронної кераміки процеси консолідації. Доцільним у цьому плані є використання нанорозмірних порошків, особливі властивості яких обумовлені наявністю надлишкової поверхневої енергії, та які, однак, вимагають застосування нових методів інтенсивного спікання, в тому числі електрично активованим зовнішнім полем, які дозволяли б уникнути ризику неоднорідності структури і великої тривалості циклу.

Для підвищення якості кераміки перспективним також є застосування нанорозмірного оксиду цирконію, який має високу міцність на згин, тріщиностійкість, високу корозійну та зносостійкість серед інших відомих керамічних матеріалів. Дослідження різної поведінки діоксид цирконієвих нанопорошків з неоднаковою морфологією і розміром частинок, синтезованих різними виробниками, а також вплив введення оксидної і карбідної фази, за умови оптимізації складів і режимів консолідації щодо високої щільності, є актуальним питанням у прогнозуванні підвищення міцнісних характеристик матеріалу. Науково-практичне значення встановлення зв'язків між хімічними та морфологічними особливостями вихідної сировини, технологією і структурою – з одного боку та структурою й механічними властивостями діоксид цирконієвих композиційних матеріалів, з іншого боку, і визначили напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі матеріалів та технологій виготовлення виробів транспортного призначення Української державної академії залізничного транспорту (УкрДАЗТ) у рамках держбюджетної НДР МОН України “Дослідження особливостей отримання та компактування нанодисперсних складових багатокомпонентних матеріалів” (ДР № 0113U001340) та господарчих НДР: “Розробка нового складу матеріалу на основі нанопорошків для сопел очистки деталей залізничного транспорту” (Державне підприємство “Придніпровська залізниця”, м. Дніпропетровськ), “Розробка нового інструментального матеріалу на основі нанопорошків тугоплавких сполук для обробки деталей локомотивів та вагонів” (Державне підприємство “Придніпровська залізниця”, м. Дніпропетровськ), “Розробка зносостійких композиційних матеріалів на основі нанопорошків тугоплавких з'єднань для деталей залізничного транспорту” (Державна адміністрація залізничного транспорту України, м. Київ), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка технологічних основ отримання методом гарячого пресування з прямим пропусканням високоампер-

ного струму (електроконсолідація) композиційних матеріалів з високими механічними властивостями (твердістю, міцністю, тріщиностійкістю) на основі нанопорошків оксиду цирконію з добавками оксиду алюмінію і карбїду вольфраму.

Поставлена мета досягається вирішенням наступних завдань:

- уточнити модель гарячого пресування М.Ф.Ешбі для оцінки зміни щільності при гарячому пресуванні з прямим пропусканням високоамперного струму порошків оксиду цирконію з розміром частинок у мікронному і субмікронному діапазоні;

- встановити характер впливу морфологічних особливостей вихідних нанорозмірних порошків ZrO_2 на структуру і властивості отриманих композитів та дослідити вплив добавок нанорозмірних порошків оксиду алюмінію та карбїду вольфраму на ущільнення та ріст зерна при електроконсолідації слабоагрегованих нанопорошків;

- дослідити склад матеріалів системи $ZrO_2-Al_2O_3$ та технологічні режими електроконсолідації за твердістю та тріщиностійкістю;

- визначити технологічні режими електроконсолідації з метою отримання необхідного масштабу структури, що забезпечить високі механічні властивості (міцність та твердість) композиту ZrO_2-WC ;

- оцінити можливості використання отриманих композиційних матеріалів на основі нанокристалічного діоксиду цирконію для виробництва інструменту з енергонапруженими умовами роботи (гідроабразивні сопла, волокни) та провести їх апробацію.

Об'єкт досліджень - процеси електроконсолідації нанопорошкових сумішей на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію з добавками Al_2O_3 і WC .

Предмет досліджень - закономірності формування структури і властивостей щільних керамічних композиційних матеріалів на основі нанопорошків частково стабілізованого оксидом ітрію оксиду цирконію, які синтезовані різними методами та відрізняються за морфологічними ознаками.

Методи дослідження. Для компактування нанопорошків застосовувався метод гарячого пресування з пропусканням високоамперного електричного струму – електроконсолідація. Усадка досліджувалася дилатометричним методом, пікнометрична щільність зразків визначалася відносно теоретичної щільності для сумішей з різною концентрацією складових. Методи дослідження структури зразків включали в себе растрову мікроскопію, у тому числі з використанням комп'ютеризованої кольорової катодлюмінесцентної (ЦКЛ) приставки (мікроскопи Nova NanoSEM та Quanta 200 3D з приставкою EBSD) та атомно-силову мікроскопію (мікроскоп Ntegra Aura). Мікротвердість і тріщиностійкість отриманих зразків досліджували методом інденування за допомогою автоматичного мікротвердоміру AFFRI DM8. Для ідентифікування фазового складу у зразках використовувався рентгенофазовий аналіз (дифрактометр Shimadzu XRD-6000). Хімічний склад визначали на комплексі скануючого електронного мікроскопа LEO1455 VP (ZEISS, Німеччина) з блоками рентгенівського енергетичного спектрометра INCA Energy-300. Статистична обробка експериментальних даних та оптимізація складів нанопорошкових систем виконувалися з використанням пакету програм Microsoft Office Excel.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що вперше:

- експериментально проведено порівняльний аналіз консолідації нанопорошків частково стабілізованого діоксиду цирконію різних виробників при гарячому пресуванні і встановлено, що ізотропна гранулярна структура порошоків з ізодіаметричними частинками дозволяє отримати щільний зразок (відносна щільність 99 %) з субмікронним розміром зерна при температурі 1200 °С, на відміну від зразка на основі порошку з неізодіаметричною морфологією частинок (відносна щільність 95 %);

- виведено математичні залежності для розрахунку показників твердості та трищиностійкості ($HV10$ та K_{1c}) матеріалів, отриманих із сумішей нанопорошків системи $ZrO_2 - Al_2O_3$ залежно від вмісту вихідних компонентів та параметрів електроконсолідації, які дозволяють прогнозувати властивості отримуваних керамік при заданих значеннях вказаних факторів;

- доведено теоретично та експериментально підтверджено можливість отримання ефективного високощільного композиційного матеріалу на основі композиції $ZrO_2 - WC$, що має високі механічні властивості. Максимальне значення міцності (1200 МПа) отримано при додаванні 10 мас. % WC , твердості (14,5 ГПа) для системи $ZrO_2 - 30$ мас. % WC (отримано позитивне рішення про видачу патенту на винахід).

- встановлено, що підвищення стійкості до абразивно-ерозійного зносу відбувається за рахунок однорідності розподілу карбїду вольфраму на стадії отримання нанопорошків системи $ZrO_2 - WC$ (шляхом одночасного осадження з солей), а також за рахунок збереження субмікронної структури, що забезпечується гарячим пресуванням з прямим пропусканням високоамперного струму при низьких температурах.

Практичне значення отриманих результатів для обробної промисловості полягає у розробці режимів отримання методом гарячого пресування з прямим пропусканням високоамперного струму композиційних матеріалів на основі нанорозмірного діоксиду цирконію та рекомендацій з оптимального вмісту в них добавок нанорозмірних оксиду алюмінію та карбїду вольфраму.

Технічна новизна складу розробленого матеріалу та методу його отримання підтверджена патентом України № 72841 «Пристрій для гарячого пресування порошоків шляхом прямого пропускання електричного струму» та рішенням про видачу деклараційного патенту України на винахід (заява № а 2013 14412) «Керамічний матеріал на основі діоксиду цирконію». Розроблено технологічний регламент на виробництво абразивостійких керамічних виробів для робочої частини гідроабразивного сопла (фокусуючої трубки), який було апробовано на виробничій дільниці ТОВ «Керамтех» ЛТД (м. Київ), в результаті чого на підприємстві випущено дослідно-промислому партію. Можливість практичного використання розроблених композиційних матеріалів для виготовлення волоочильного інструменту та робочої частини гідроабразивного сопла підтверджена апробацією в умовах ТОВ «Роскермет-БелГУ» (м. Белгород, Росія) та ТОВ «Гідроріз» (м. Харків).

Теоретичні й технологічні розробки, які наведені в дисертаційній роботі, використовуються в навчальному процесі при викладанні курсу «Нові матеріали та технології виготовлення і відновлення деталей», а також при виконанні дипломних науково-дослідних робіт на кафедрі матеріалів та технологій виготовлення виробів транспортного призначення УкрДАЗТ.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримано здобувачем самостійно і серед них: аналіз науково-технічної літератури та патентних даних з сучасного стану та напрямків розвитку принципів створення субмікронних композитів на основі діоксиду цирконію; проведення всіх необхідних робіт для підготовки та виконання основних експериментальних досліджень із використанням методів математичного планування; отримання при гарячому пресуванні з прямим пропусканням високоамперного струму композитів $ZrO_2 - Al_2O_3$, $ZrO_2 - WC$; підготовка зразків для вивчення їх структури та властивостей; математична обробка результатів експериментів та аналіз математичних залежностей.

Здобувачем експериментально обґрунтовано закономірності впливу параметрів електроконсолідації на розвиток структури і механізм росту пір і зерен, визначено вплив високодисперсного стану вихідних порошків на механічні властивості консолідованих композитів та встановлено їх технологічні характеристики, запропоновано практичне застосування композитів розробленого складу. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на: XVI Міжнародна науково-технічна конференція «Фізичні та комп'ютерні технології» (м. Харків, 2010); II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2011); V Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» (м. Харків, 2011); XIX, XX Міжнародна науково-технічна конференція «Теорія і практика процесів подрібнення, поділу, змішування і ущільнення матеріалів», (м. Одеса, 2011, 2012); XII, XIII Міжнародний науково-технічний семінар «Сучасні проблеми виробництва і ремонту в промисловості і на транспорті» (Свалява, 2012, 2013); XII Міжнародна науково-технічна конференція «Інженерія поверхні і реновація виробів» (м. Ялта, 2012); III Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (м. Київ, 2012); XX, XXI Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я (Microcad – 2012, 2013)» (м. Харків, 2012, 2013); LXXV Міжнародна науково-технічна конференція «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті» (м. Харків, 2013); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Буковель, 2013); V Міжнародна науково-інноваційна молодіжна конференція «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (м. Тамбов, Росія, 2013); I Міжнародна науково-технічна конференція «Високі технології в машинобудівному виробництві і транспортному машинобудуванні» (м. Полтава, 2013); Всеросійська молодіжна наукова конференція з міжнародною участю «Інновації в матеріалознавстві» (м. Москва, Росія, 2013); науково-методичний семінар кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей (м. Харків, 2014).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 26 наукових публікаціях, з них: 8 статей у наукових фахових виданнях України, 2 – у закордонних періодичних фахових виданнях, 1 патент України, 15 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 197 сторінок; з них 51 рисунок по тексту; 8 рисунків на 8 окремих сторінках; 9 таблиць по тексту; 2 таблиці на 3 сторінках; списку використаних джерел з 219 найменувань на 24 сторінках, 5 додатків на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд науково-технічної літератури щодо особливостей структури матеріалів у нано- та субмікронному стані та впливу розмірного ефекту на властивості таких матеріалів.

Відзначено, що врахування якості вихідної сировини, яка для нанопорошків визначається наступними чинниками: середній розмір часток, морфологія та схильність до агрегації, впливає на успішне рішення питання прогнозування властивостей матеріалу. Показано, що на сьогоднішній день розроблено ряд методів для отримання нанодисперсних порошків в цілому та зокрема ZrO_2 , що використовують як різноманітні технологічні прийоми, так і різні вихідні речовини, в результаті чого нанопорошки одного хімічного складу можливо отримати з різними морфологічними та розмірними характеристиками.

Відзначено, що незалежно від методу отримання нанопорошків їх особливістю є схильність до об'єднання в агрегати (агломерати), що призводить до різної швидкості ущільнення по об'єму та утворенню неоднорідності мікроструктури. Отже, деагломерація нанопорошків має важливе значення, тому в цьому розділі висвітлені сучасні методи запобігання агломеруванню та вказано, що найбільш прийнятними для отримання гомогенного та високощільного матеріалу є деформуємі (слабкі та м'які) агломерати. Відзначено, що завдяки нанорозміру частинок спікання таких порошків характеризується короткими дифузійними відстанями і високими рушійними силами і, отже, зниженими температурами і високими швидкостями усадки в порівнянні з традиційними мікронними порошками.

Наведено опис методів компактування об'ємних наноструктурних матеріалів. Коротко викладено суть цих методів та проаналізовано їх переваги і недоліки, особливо стосовно компактування нанопорошків із застосуванням сучасних технологій FAST-методу спікання електричноактивованим зовнішнім полем. Важливим показником доцільності синтезу матеріалів є правильний вибір вихідних компонентів. Діоксид цирконію є керамічним матеріалом, що володіє низкою особливих і корисних властивостей, зокрема високими значеннями механічних властивостей, причиною яких є мартенситне фазове перетворення тетрагональної фази в моноклінну, що ініціюється пружним полем виникаючої тріщини.

Показано перспективність та стан розробок нанорозмірної діоксид цирконієвої кераміки з вмістом другої фази: Al_2O_3 , що має низьку ступінь взаємодії з ZrO_2 , та відповідно забезпечує підвищену стабільність зернограничної структури, та WC, що

дозволяє реалізувати в матеріалі процеси зміцнення, характерні кераміці змішаного типу (за рахунок дії дислокаційного механізму). Перспективними напрямками дослідження визначено питання зміни показників твердості, міцності та тріщиностійкості при варіюванні температури електроконсолідації та концентрації карбїду вольфраму й оксиду алюмінію, вплив застосування нанопорошків з різною морфологією та ступенем агломерації на структурні особливості консолідованого матеріалу.

У **другому розділі наведено** характеристики сировинних матеріалів та обладнання, описано методики досліджень, які було застосовано для отримання керамік на основі нанопорошків оксиду цирконію з добавками карбїду вольфраму, оксиду алюмінію. Як основні сировинні матеріали використовувались: нанопорошок частково стабілізованого діоксиду цирконію трьох різних виробників (виробництва Донецького фізико-технічного інститут ім. О.О. Галкіна НАНУ (ДонФТІ НАНУ), виробництва компанії NANOЕ (Франція), виробництва Центру конструкційної кераміки та інженерного прототипування (ЦККіП) при Белгородському державному університеті (Росія)); нанопорошок α - Al_2O_3 виробництва компанії NANOЕ (Франція), нанопорошок монокарбїду вольфраму виробництва компанії Wolfram (Австрія), нанопорошок системи ZrO_2 - WC , виробництва ЦККіП. Для рівномірного розподілу часток в консолідованому зразку змішування вихідних порошоків проводили в планетарному мономлині "Pulverisette 6" Fritsch GmbH в середовищі ізопропілового спирту.

Електроконсолідацію зразків проводили на установці гарячого пресування з прямим пропускання високоамперного струму, що розроблена на кафедрі матеріалів та технологій виготовлення виробів транспортного призначення УкрДАЗТ та захищена патентом України. Полірування зразків проводилося на шліфувально-полірувальному комплексі Struers (Данія). Експериментальне дослідження структури проводили на атомно-силовому мікроскопі Ntegra Aura (Росія), растровому іонно-електронному мікроскопі Nova NanoSEM та растровому електронному мікроскопі Quanta 200 3D з приставкою EBSD (Нідерланди). Карти розподілу вмісту елементів у консолідованих зразках отримували з використанням комп'ютеризованої кольорової катодолюмінесцентної (ЦКЛ) приставки до растрового електронного мікроскопу. Хімічний аналіз консолідованих зразків проводили на комплексі скануючого електронного мікроскопу LEO1455 VP (ZEISS, Німеччина) з блоками рентгенівського енергетичного спектрометра INCA Energy-300. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000. Визначення твердості і тріщиностійкості проводили виміром діагоналі відбитка і довжини радіальних тріщин, отриманих при вдавлюванні алмазним індентором у формі чотиригранної піраміди за допомогою автоматичного мікротвердоміру AFFRI DM8 (Італія).

У **третьому розділі** обґрунтовано модель процесу гарячого пресування порошоків оксиду цирконію мікронного та нанорозміру. В якості основи для моделі ущільнення при гарячому пресуванні при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц (FAST) використано модель гарячого ізостатичного пресування (ГІП), яка запропонована М.Ф. Ешбі та заснована на одночасній можливості протікання процесів пластичної деформації, дислокаційної повзучості, повзучості Набарро-Херрінга, а також масопереносу в результаті об'ємної і граничної дифузії та

передбачає дві стадії ущільнення. Врахований ефект очищення порошку під час проведення процесів FAST та особливості температурних режимів, які виникають завдяки впливу електричного струму. Складено карти гарячого пресування при електроконсолідації порошків ZrO_2 , що дозволяють визначити температуру процесу гарячого пресування для отримання матеріалу з відносною щільністю близької до теоретичної за різний час ізотермічної витримки (2, 5, 10 хв.) для порошків з різним масштабом структури (субмікронних і нанорозмірних).

Досліджено закономірності процесу електроконсолідації сумішей з добавками Al_2O_3 до нанопорошків ZrO_2 різних виробників і показано, що найбільш інтенсивно процес ущільнення відбувається в композиті, що містить 10 мас. % Al_2O_3 і 90 мас. % нанопорошку ZrO_2 виробництва ЦККіП, а максимальна щільність 99 % отримана при температурі електроконсолідації 1250 °С. Структурні особливості композитів із різних порошків представлена на рис.1.

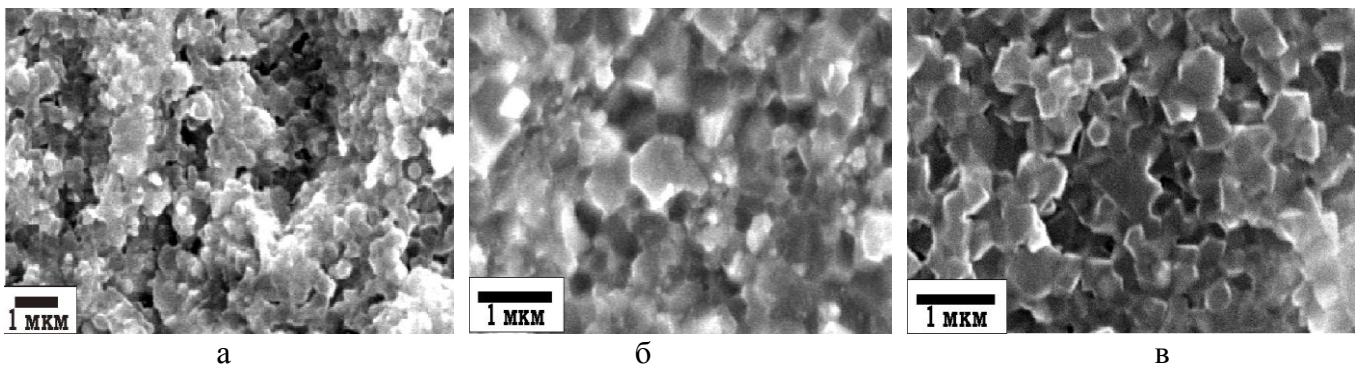


Рисунок 1 – Структура матеріалів, які були отримані при електроконсолідації в системі ZrO_2 – 10 мас. % Al_2O_3 із нанопорошків ZrO_2 виробництва: NANOЕ (а), ДонФТІ НАНУ (б), ЦККіП (в).

Для оптимізації складу і параметрів електроконсолідації для підвищення однорідності структури матеріалів, показників їх твердості та тріщиностійкості проведено планування трифакторного експерименту, що включає такі змінні, як концентрація Al_2O_3 (10 – 30 % за масою) у складі вихідної суміші, а також параметри консолідації: температура (1100 – 1300 °С) та час витримки (2 – 6 хв.).

В результаті проведених досліджень встановлено, що при збільшенні вмісту алюмінію від 24 % і більше проявляється висока нерівномірність структури матеріалів у вигляді великих скупчень фаз на основі оксиду алюмінію, що відображається в нерівномірності величин твердості по діаметру зразків.

Наступне збільшенні концентрації оксиду алюмінію потребує підвищених (до 1300 °С) температур консолідації, що неминуче відображається на збільшенні масштабу структури (до 800 нм) та супроводжується аномальним ростом зерен. Це різко знижує показники тріщиностійкості.

З використанням математичної обробки експериментальних даних отримані емпіричні математичні моделі основних характеристик міцності: твердості за Віккерсом $HV10$ і коефіцієнта тріщиностійкості K_{1c} :

$$HV10 = \sqrt{11451 - \frac{10369}{\sqrt{m}} - 3824,3 \lg(\tilde{T}) + 8,901\tau^2 - \frac{9729,1}{\lg(\tilde{T}/m)} + 31,668\sqrt{\tilde{T}/\tau}}, \quad (1)$$

$$K_{1c} = 2,3355 - 0,9432 \lg(m) + \frac{471,58}{T^3} + \frac{3,15}{\tau^2}, \quad (2)$$

де $HV10$ – твердість за Віккерсом (ГПа); K_{1c} – коефіцієнт тріщиностійкості (МПа·м^{1/2}); m – концентрація оксиду алюмінію у вихідній суміші (% за масою); T – температура електроконсолідації (°C); τ – час ізотермічної витримки (хв.); $\tilde{T} = T/100$ – масштабоване значення фактора T (застосовується для підвищення стійкості обчислювального процесу).

Моделі (1), (2) дають можливість встановити раціональне сполучення вихідних параметрів у розглянутих діапазонах варіювання для прогнозування властивостей матеріалів, отриманих методом електроконсолідації.

За результатами аналізу поверхонь відгуку, які вказують на характер впливу основних факторів на властивості електроконсолідованих матеріалів (рис. 2), встановлено інтервал концентрації Al_2O_3 у вихідній суміші – (12 – 22 %) та температури (1100 – 1120 °C), при яких можна досягнути оптимального сполучення твердості ($HV10=17,1$ – 18,4 ГПа) і тріщиностійкості ($K_{1c} = 6,46$ – 6,86 МПа·м^{1/2}) щільних матеріалів.

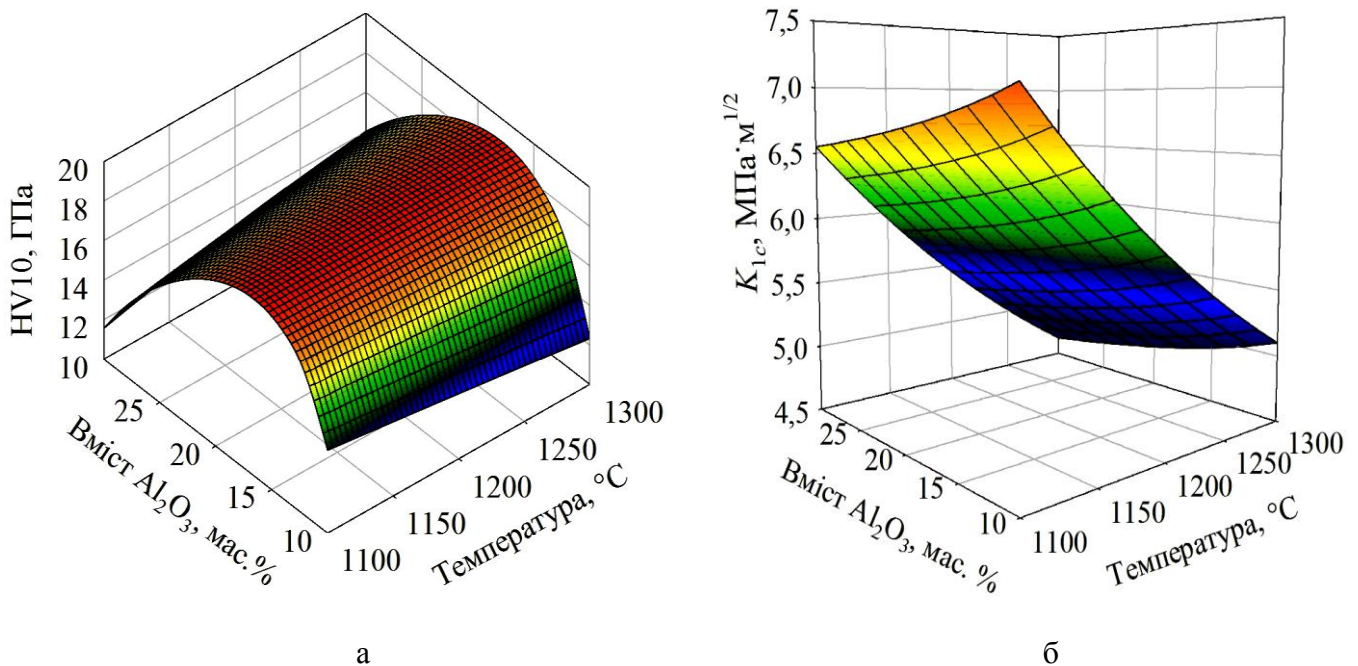


Рисунок 2 – Залежність $HV10$ (а) та K_{1c} (б) від температури ізотермічної витримки та вмісту Al_2O_3 електроконсолідованих матеріалів в системі $ZrO_2 - Al_2O_3$

Вказані механічні показники досягаються при формуванні під час електроконсолідації щільної дрібнодисперсної (середній розмір зерен – 300 – 400 нм) структури з однорідним розподілом елементів у фазах (рис. 3).

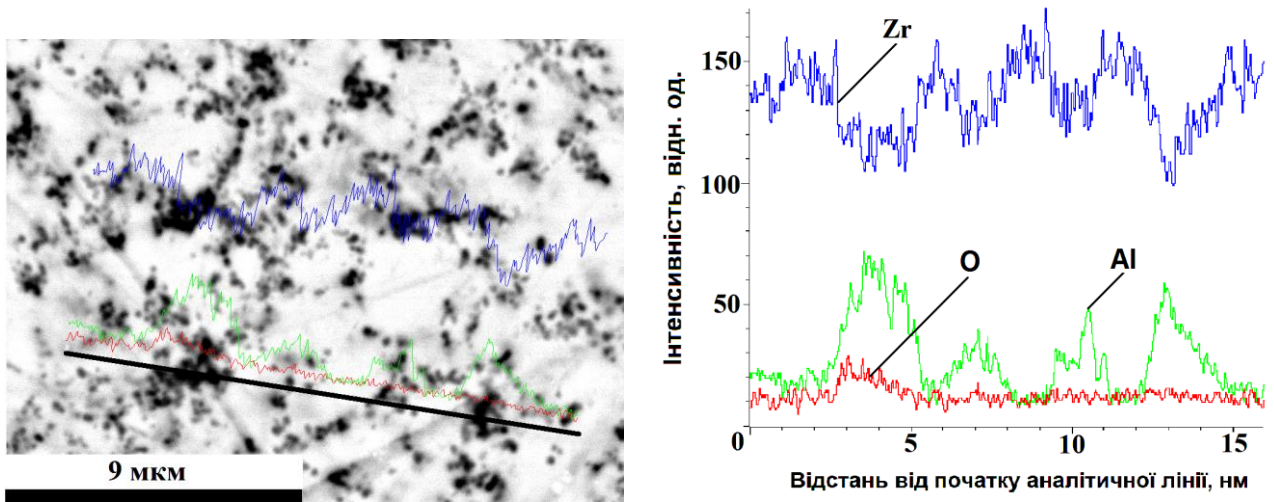


Рисунок 3 – Мікроструктура шліфа матеріалу $ZrO_2 - 20 \text{ мас. \% } Al_2O_3$ з розподілом елементів у фазах, отриманого при температурі $1120 \text{ }^\circ\text{C}$

Керамічні матеріали, які отримано із сумішей системи $ZrO_2 - Al_2O_3$, мають показники тріщиностійкості, які знаходяться на рівні промислових матеріалів поліфункціонального призначення, при цьому значення $HV10$ перевищують аналогічні показники останніх (табл. 1).

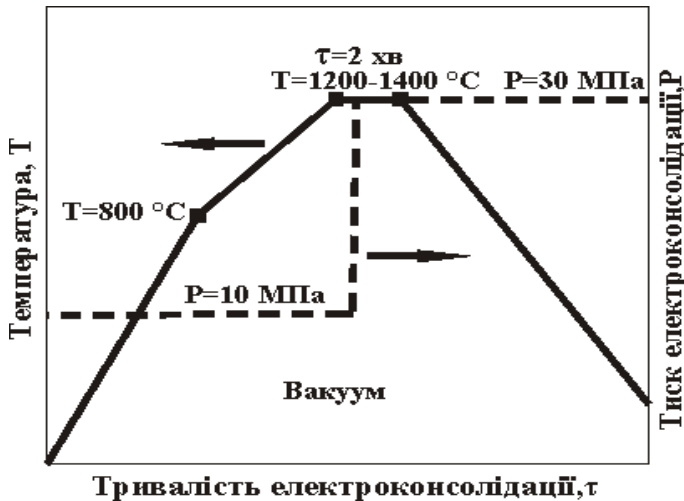
Таблиця 1

Механічні властивості керамічних матеріалів

Тип керамічного матеріалу	Виробник	Твердість $HV10$, ГПа	Тріщиностійкість K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
$ZrO_2 - Al_2O_3(12 - 22) \%$	УкрДАЗТ (Україна)	17,1 – 18,4	6,46 – 6,86
SN60 ($ZrO_2 - Al_2O_3$)	CeramTec GmbH (Німеччина)	17	6,4
ZrO_2	Вириал (Росія)	12 – 14	8,0 – 10,0
$Al_2O_3 - ZrO_2$		15 – 17	6,0 – 8,0
Al_2O_3		19 – 21	3,0 – 3,5

Четвертий розділ містить результати експериментальних дослідження структури, процесу ущільнення та властивостей матеріалів на основі нанопорошків оксиду цирконію з добавками карбіду вольфраму. Встановлено, що відповідно до теорії перколяції, добавки карбіду вольфраму в усьому інтервалі концентрацій (10 – 30 мас. %) роблять внесок в інтенсифікацію процесу консолідації, оскільки збільшують електропровідність системи і змінюють напрям протікання струму. Струм, що проходить безпосередньо через шихту ініціює джоулів нагрів на початковому етапі, і формування структури матеріалу відбувається вже в процесі нагрівання до температури витримки, тобто виникаюча у зв'язку з цим рання активація механізмів дислокаційної повзучості прискорює процес ущільнення. Максимальна

щільність, близька до теоретичної досягається при температурі 1300 °С.



Тривалість електроконсолідації, τ

Рисунок 4 – Крива електроконсолідації порошкових сумішей

звичайним змішуванням нанопорошків ZrO_2 та WC у планетарному млині (рис. 5, а) та сумісним осадженням компонентів із розчинів солей (рис. 5, б). За рахунок того, що в другому випадку змішування відбувається на атомно-молекулярному рівні, то джоулеве тепло при електроконсолідації виникає більш рівномірно по всьому зразку, внаслідок чого структура таких матеріалів характеризується як однорідна без аномального росту зерен і об'єднання їх в агломерати.

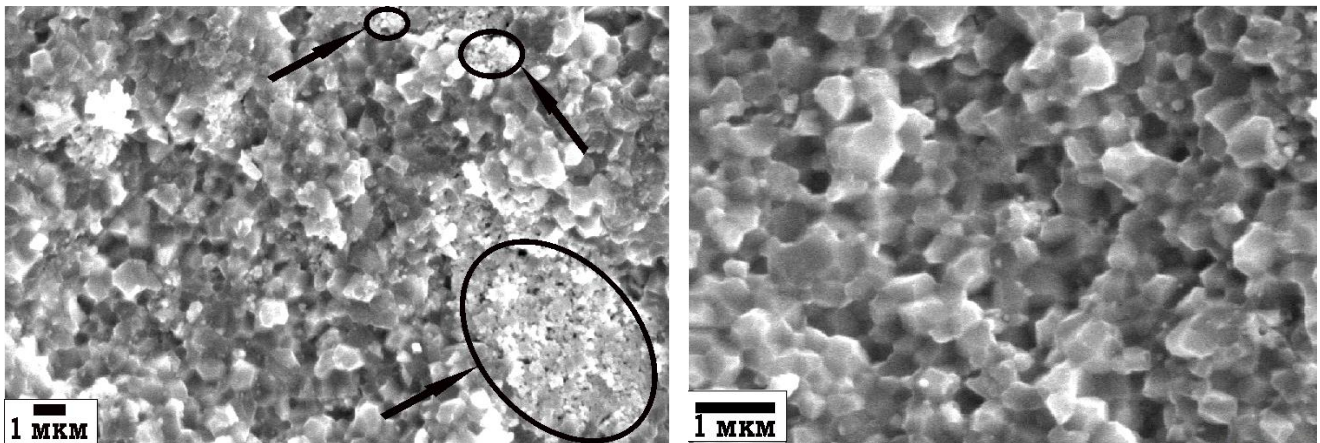


Рисунок 5 – РЕМ зображення структури зразків ZrO_2 – 20 мас. % WC , консолідованих із нанопорошків, отриманих змішуванням в планетарному млині (а) та сумісним осадженням (б). Стрілками позначено агломерати в структурі.

У ході механічних випробувань зразків, отриманих при різних температурах консолідації, виявлено, що існує залежність між зміною міцності і щільності матеріалу, а також критичний розмір зерна (395 нм) і співвідношення тетрагональної і моноклінної фаз ZrO_2 – 90 : 10 %. Встановлені значення визначають максимальні показники міцності (1200 МПа) в зразках складу ZrO_2 – 10 мас. % WC , отриманих при $T = 1300$ °С (рис. 6).

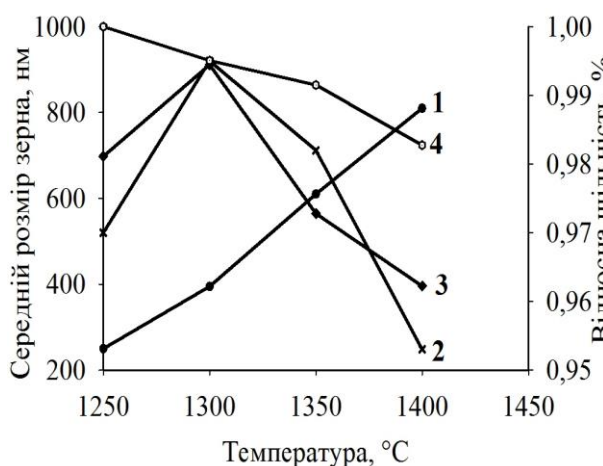


Рисунок 6 – Зміна середнього розміру зерна (1), відносної щільності (2), межі міцності – (3), вмісту тетрагональної фази (4) у зразку складу $ZrO_2 - 10$ мас. % WC залежно від температури електроконсолідації

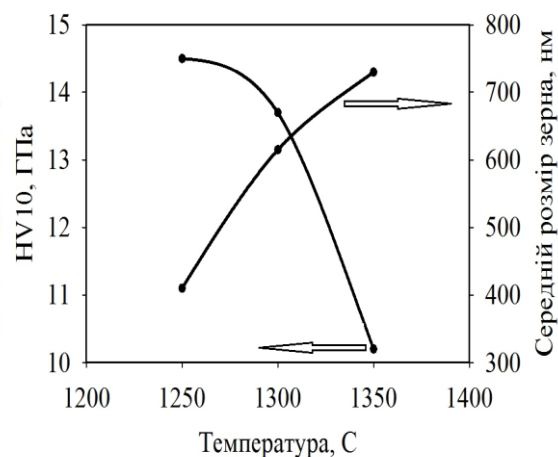


Рисунок 7 – Залежність твердості HV_{10} від середнього розміру зерна і температури консолідації для зразків складу $ZrO_2 - 30$ мас. % WC

Зв'язок між значеннями твердості і кількістю добавки карбіду вольфраму характеризується лінійною залежністю і максимальне значення твердості ($HV_{10} = 14,5$ ГПа) має матеріал з добавкою 30 мас. % WC. Встановлено, що температурний інтервал 1200 – 1300 °C (рис. 7) і ступінчастий режим прикладення тиску є оптимальними умовами отримання високих значень твердості без значних перепадів їх по діаметру зразка, внаслідок формування локально однорідної, бездефектної, щільною і дрібнозернистої структури.

У **п'ятому розділі** наведено результати проведення порівняльних випробувань виробів із розроблених складів ($ZrO_2 - 20$ мас. % Al_2O_3 і $ZrO_2 - 10$ мас. % WC).

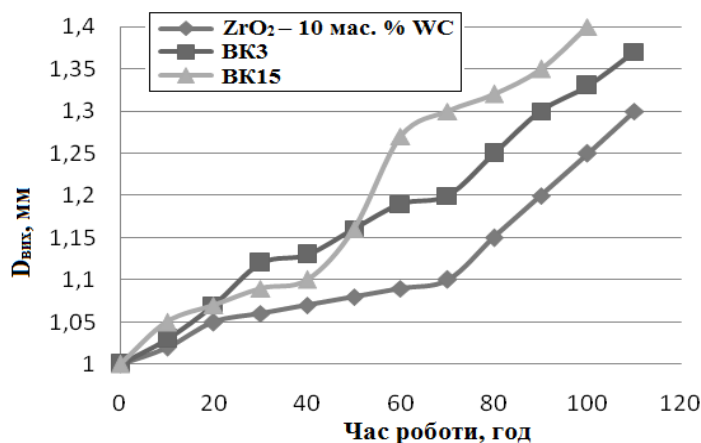


Рисунок 8 – Залежність зміни діаметра вихідного отвору трубки $D_{вих}$ від тривалості роботи для різних типів матеріалу

Встановлено, що більш тривалий термін служби трубок гідроабразивного сопла (рис. 8) з розробленого матеріалу складу $ZrO_2 - 10$ мас. % WC, в порівнянні з твердосплавними (BK3 та BK15), забезпечується завдяки рівномірному розподілу добавки карбіду вольфраму в об'ємі композиту та субмікронному розміру зерна в отриманому матеріалі. Перша вимога гарантована при синтезі вихідного порошку, друга досягається завдяки оптимальним режимам електроконсолідації, які забезпечують високу щільність та ступінь однорідності компактного матеріалу. Фільтери, виготовлені з матеріалу $ZrO_2 - 20$ мас. % Al_2O_3 , показують кращу зносостійкість при високих швидкостях ковзання, ніж матеріал з крупнокристалічного діоксиду цирконію.

Структура такого керамічного композиту, що має в складі зміцнюючі частки оксиду алюмінію, сприяє підвищеній несучій здатності поверхні в умовах тертя. Даний факт спільно з високим значенням тріщиностійкості і здатністю діоксиду цирконію до мартенситного перетворення в полі напружень поблизу зростаючої тріщини, гарантує високу стійкість розробленого складу при абразивних та ерозійних впливах.

У додатках наведено патент на розроблену установку електроконсолідації, технологічний регламент на виробництво дослідно-промислової партії виробів із розробленого матеріалу, акт випуску дослідно-промислової партії виробів на ТОВ “Керамтех” ЛТД (м. Київ), акти випробування виробів із синтезованих матеріалів на ТОВ “Гідроріз” (м. Харків) та ТОВ “Роскермет-БелГУ” (м. Белгород, Росія).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу, яка полягає в створенні високоміцних зносостійких композитів шляхом дослідження закономірностей взаємодії, структуро- і фазоутворення в сумішах нанопорошків $ZrO_2 - Al_2O_3$ та $ZrO_2 - WC$, що дозволило встановити раціональні умови синтезу матеріалу при використанні технології гарячого пресування з прямим пропусканням високоамперного струму та використати його в якості інструменту з енергонапруженими умовами роботи.

У результаті проведених досліджень, які сприяли доведенню поставлених задач до практичної реалізації, зроблені наступні висновки:

1. Обґрунтовано введення додаткових коефіцієнтів до моделі гарячого пресування Ешбі, що дозволило уточнити її для застосування щодо прогнозування щільності отримуваних матеріалів відносно розмірів зерен вихідних порошків оксиду цирконію при гарячому пресування з прямим пропусканням високоамперного струму (електроконсолідації).

2. Експериментально встановлено характер впливу морфологічних особливостей оксид цирконієвих нанопорошків на структуру і властивості матеріалів на їх основі. Показано, що в порошках з ізодіаметричною формою частинок, отриманих хімічним осадженням, з однорідної упаковкою м'яких агломератів інтенсивніше проходять дифузійні процеси, що забезпечують рівномірну щільність матеріалу зі значенням, близьким до теоретичної щільності, що сприяє високим механічним характеристикам матеріалу.

3. Досліджено вплив добавок нанорозмірних порошків оксиду алюмінію і карбиду вольфраму на ущільнення і зростання зерна при електроконсолідації. Встановлено, що добавки нанопорошків Al_2O_3 викликають зміщення початку усадки тетрагонального оксиду цирконію до високих температур при цьому впливають на зниження середнього розміру до 170 – 200 нм. Добавки WC підвищують електропровідність системи на основі ZrO_2 , і відповідно змінюючи напрям та інтенсивність струму при електроконсолідації дозволяють сформувати дрібнозернисту структуру вже в процесі нагрівання до температури витримки.

4. Визначено склад вихідних компонентів суміші нанопорошків $ZrO_2 - Al_2O_3$ і параметри електроконсолідації, при яких формується оптимальне співвідношення твердості ($HV_{10} = 17,1 - 18,4$ ГПа) і тріщиностійкості ($K_{Ic} = 6,46 - 6,86$ МПа·м^{1/2})

щільного матеріалу, яке досягається при формуванні щільної дрібнодисперсної структури з однорідним розподілом елементів у фазах, та запропоновані математичні залежності для розрахунку $HV10$ і K_{1c} .

5. Для матеріалу системи $ZrO_2 - WC$ встановлено, що оптимальною для забезпечення необхідної субмікронної (390 – 420 нм) і щільної ($\rho = 99\%$) структури є ступінчаста схема прикладення тиску з максимальним його значенням при температурі витримки 1300 °С. Даний режим дозволив встановити критичні значення розміру зерна, при яких забезпечуються максимальні значення міцності і твердості.

6. Проведено апробаційні дослідження виробів із композиційних матеріалів розроблених складів, які показали, що досягнутий рівень їх механічних властивостей дозволяє використовувати ці матеріали як робочий інструмент при операціях волочіння (випробування проведені на базі ТОВ “Роскермет-БелГУ”, м. Белгород, Росія) і гідроабразивного різання (випробування на базі ТОВ “Гідроріз”, м. Харків). Теоретичні та технологічні розробки дисертації використовуються в навчальному процесі при викладенні курсу «Нові матеріали і технології виготовлення і відновлення деталей» на кафедрі матеріалів і технологій виготовлення виробів транспортного призначення УкрДАЗТ.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Мельник О.М. Особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония горячим прессованием / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, О.М. Мельник // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. - № 40. – С. 43 – 47.

Здобувач проводив підготовку матеріалів та обладнання і брав участь в проведенні експериментів, виконанні мікроструктурних досліджень вихідних матеріалів та отриманих зразків на основі ZrO_2 , аналізі отриманих результатів та формулюванні висновків.

2. Мельник О.М. Горячее прессование нанопорошков состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ / Э.С. Геворкян, В.П. Нерубацкий, О.М. Мельник // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ. – 2010. – № 119. – С.106 – 110.

Здобувач проводив підготовку матеріалів та обладнання і брав участь в проведенні експериментів, виконанні мікроструктурних досліджень вихідних матеріалів та отриманих зразків на основі ZrO_2 , аналізі отриманих результатів та формулюванні висновків.

3. Мельник О.М. Оптимизация режимов горячего прессования нанопорошковых смесей $Al_2O_3 - WC$ при воздействии электрического тока / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 66. – С. 24 – 32.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки при різних режимах гарячого пресування з прямим пропусканням струму та встановлено оптимальні значення температури і швидкості її підйому, часу витримки для отримання матеріалів в системі

оксид алюмінію-карбід вольфраму з високими показниками механічних властивостей.

4. Мельник О.М. Современные методы консолидации, используемые для получения материалов с нанокристаллической структурой / О.М. Мельник // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ. – 2011. - № 122. – С. 140 – 147.

Здобувачем зроблено літературний огляд сучасних джерел щодо вивчення проблеми компактування методів консолідації нанопорошків діоксиду цирконію, у висновку сформульовано загальні проблеми консолідації нанорозмірних порошків.

5. Мельник О.М. Некоторые особенности структурообразования материалов на основе нанопорошков частично стабилизированного диоксида циркония горячим прессованием с прямым пропусканіем тока / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2011. – № 50. – С. 50 – 54.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, взято участь в проведенні мікροструктурних, рентгенофазових досліджень, аналізі отриманих результатів та встановленні особливостей впливу режимів компактування на процеси ущільнення нанопорошків діоксиду цирконію.

6. Мельник О.М. Влияние параметров процесса электроконсолидации на генезис и эволюцию структуры систем на основе нано-ZrO₂ / Э.С.Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – С.12 – 19.

Здобувачем проведено порівняльний аналіз ущільнення та еволюції структури при електроконсолідації нанопорошкових сумішей діоксиду цирконію різних виробників з добавками оксиду алюмінію.

7. Мельник О.М. Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала, В.В. Сирота // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2012. – № 7-8. – С. 26 – 31.

Здобувачем проведено експерименти щодо отримання зразків дослідних матеріалів, наведено результати їх механічних випробувань та проаналізовано вплив топологічних ознак нанопорошків та режимів прикладення тиску на щільність та механічні властивості матеріалів на основі системи діоксид цирконію-оксид алюмінію.

8. Мельник О.М. Моделирование процесса горячего прессования порошка ZrO₂ / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник // Збірник наукових праць Полтавського Національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка. – Полтава: ПолтНТУ. – 2013. – № 2 (37). – (Серія: «Галузеве машинобудування, будівництво»). – С.149 – 157.

Здобувачем проведено аналітичний огляд літератури з метою встановлення найбільш характерної моделі ущільнення, взято участь в аналізі основних видів масопереносу, складанні алгоритму моделювання, обговоренні результатів та формулюванні висновків.

9. Мельник О.М. Эффективность горячего прессования с прямым пропусканіем тока системы ZrO₂ – Al₂O₃ в отношении особенностей формирования структуры с различной топологией исходных нанопорошков / О.М. Мельник // Збірник

наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ. – 2013. – № 136. – С. 260 – 266.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, досліджено та проаналізовано результати усадки нанопорошків на основі систем $ZrO_2 - Al_2O_3$ з різним співвідношенням компонентів, сформульовано висновки щодо результатів мікроструктурних, рентгенофазових досліджень.

10. Мельник О.М. Некоторые особенности структурообразования циркониевой керамики с добавками нано-WS / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2013. – №7 – 8. – С. 22 – 26.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, взято участь у проведенні мікроструктурних, рентгенофазових досліджень, аналізі отриманих даних та формулюванні основних висновків щодо встановлення впливу топології нанопорошків системи ZrO_2 -WS на фазовий склад та структуру консолідованих матеріалів.

11. Пат.72841 Україна, МПК (2012.01)B22F 3/00. Пристрій для гарячого пресування порошків шляхом прямого пропускання електричного струму / Азаренков М.О., Геворкян Е.С., Литовченко С.В., Чишкала В.О., Тимофеева Л.А., Мельник О.М., Гуцаленко Ю.Г.; заявник і патентовласник Геворкян Е.С. – № и 2012 03 031; заявл. 15.03.12; опубл. 27.08.12, Бюл. №16.

Здобувач взяв безпосередню участь у проведенні експериментів щодо встановлення режимів компактування нанопорошкових сумішей з використанням пристрою, брав участь в патентному пошуку, виборі аналогів винаходу, формулюванні формули винаходу і опису патенту.

12. Мельник О.М. Некоторые особенности создания высокоплотных композиционных материалов на основе нанопорошков диоксида циркония / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, О.М. Мельник // Физические и компьютерные технологии: 16-я Междунар.науч.-техн. конф., 15-16 сентября 2010г.: текст докл. – Харьков: ХНПК «ФЭД», 2010. – С. 69 – 71.

Здобувачем проведено експерименти з відпрацювання технології формування виробів із нанопорошка частково стабілізованого діоксиду цирконію, синтезованого методом гетеро фазного осадження, брав участь в аналізі впливу температури електроконсолідації на масштаб структури зразків, формулюванні висновків.

13. Мельник О.М. Исследование закономерностей спекания изделий из нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник // Качество, стандартизация, контроль: теория и практика: 10-й Юбилейная Междунар. науч.-практ. конф., 27 сен. – 01 окт. 2010 г.: текст докл. – Ялта, 2010. – Киев: АТМ України, 2010. – С. 32 – 33.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, проаналізовано вплив режимів електроконсолідації на щільність зразків, отриманих із порошків різного розміру, взято участь в обговоренні результатів.

14. Мельник О.М. Структурообразование при горячем прессовании нанопорошков $ZrO_2 - 3\% Y_2O_3$ / Э.С. Геворкян, О.М.Мельник // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: II Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 23-24 марта 2011 г.: текст докл. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2011. – С. 24 – 25.

Здобувач провів електроконсолідацію зразків при різних режимах, брав участь в обговоренні результатів впливу температури і тиску на інтенсивність росту зерен в структурі отриманих зразків, сформулював висновки.

15. Мельник О.М. Особенности создания инструментальных материалов на основе нанопорошков оксида циркония / Э.С. Геворкян, С.В. Литовченко, В.А. Чишкала, О.М. Мельник // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур: V Междунар. науч. конф., 12-14 окт. 2011 г.: тезисы докл. – Харьков, 2011. – Харьков: НФТЦ МОНМС и НАН Украины, 2011. – С. 259 – 260.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, проведено експерименти зі спікання нанопорошків різними методами (спікання в вакуумі та електроконсолідація), проаналізовано мікроструктуру отриманих зразків, взято участь в аналізі результатів та формулюванні висновків.

16. Мельник О.М. nWC-дополненные WC – Co твердые сплавы и Al – Zr – оксидные композиты / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, О.М. Мельник // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: 12-й Междунар. науч.-техн. семинар, 20-24 фев. 2012 г.: текст докл. – Свалява, 2012 – Киев: АТМ України, 2012. – С. 58 – 60.

Здобувач провів підготовку матеріалів та обладнання, взяв участь в проведенні механічних випробувань, аналізі отриманих даних та формулюванні висновків.

17. Мельник О.М. Твердые сплавы, алюминиево- и цирконевооксидные композиты на бимодальной вольфрамокарбидной основе / Э.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, О.М. Мельник // Современные инновации в науке и технике: II Междунар. науч.-практ. конф., 18 апр. 2012 г.: текст докл. – Курск, 2012. – С. 9 – 12.

Здобувач провів підготовку матеріалів та обладнання, взяв участь в проведенні механічних випробувань, аналізі отриманих даних та формулюванні висновків.

18. Мельник О.М. Практика включеного використання нанопорошків карбиду вольфраму у композиціях для пресованого електроспікання керметів / Е.С. Геворкян, Ю.Г. Гуцаленко, О.М. Мельник // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XX міжнар. наук.-практ. конф., 15-17 трав. 2012 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – Ч. I. – 2012. – С. 97.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, взято участь у проведенні рентгенофазових, мікроструктурних досліджень, механічних випробуваннях та аналізі отриманих даних і формулюванні основних висновків.

19. Мельник О.М. Некоторые особенности горячего прессования нанопорошковых смесей на основе частично стабилизированного диоксида циркония / Э.С. Геворкян, В.В. Сирота, В.А. Чишкала, О.М. Мельник, Ю.Г. Гуцаленко // Материаловедение тугоплавких соединений: III Междунар. Самсоновская конф., 23-25 мая 2012 г.: тезисы докл. – Киев: Укр. материаловедч. общ-во, ИПМ НАН Украины, 2012. – С. 201.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, взято участь у проведенні рентгенофазових, мікроструктурних досліджень, механічних випробуваннях та аналізі отриманих даних і формулюванні основних висновків.

20. Мельник О.М. Перспективи створення композиційних матеріалів на основі нанопорошків оксиду алюмінію та цирконію / Л.А. Тимофєєва, Е.С. Геворкян, О.М. Мельник // Инженерия поверхности и реновация изделий: 12-я Междунар. науч.-техн. конф., 04-08 июня 2012 г.: текст докл. – Ялта, 2012. – Киев: АТМ України, 2012. – С. 292 – 294.

Здобувачем проведено аналітичний огляд літератури з метою встановлення цілей та задач в напрямку створення нових композиційних матеріалів на основі нанопорошків в системі діоксид цирконію – оксид алюмінію.

21. Мельник О.М. Розробка зносостійких композиційних матеріалів на основі нанопорошків тугоплавких з'єднань для деталей залізничного транспорту / О.М. Мельник // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: 13-й Международный науч.-техн. семинар, 18-22 фев. 2013 г., Свалява: текст докл. – Киев: АТМ України, 2013. – С. 133 – 135.

Здобувач проводив аналітичний огляд існуючих матеріалів для вузлів тертя, виконав підбір оптимальних режимів спікання нового композиційного матеріалу обраного складу, що є стійким до різноманітних агресивних середовищ, брав участь в проведенні трибологічних та механічних випробувань, мікроструктурних досліджень виготовленого матеріалу, аналізі отриманих результатів та формулюванні висновків.

22. Мельник О.М. Синергія зовнішніх чинників у процесі електроконсолідації бінарних наносистем на основі ZrO_2 із сфероїдизованою топологією вихідних частинок / Е.С. Геворкян, О.М. Мельник // Развитие науковой та інноваційної діяльності на транспорті: 75-та Міжнар. наук.-техн. конф., 24-25 квіт. 2013 р.: тези доп. – Харків, 2013. – С. 347.

Здобувач проаналізував вплив температури та часу витримки при електроконсолідації на міцнісні характеристики матеріалу на основі нанопорошків діоксиду цирконію.

23. Мельник О.М. Структура и свойства нанопористой керамики Al_2O_3 / Э.С. Геворкян, В.В. Сирота, О.М. Мельник, В.В. Иванисенко // Развитие науковой та інноваційної діяльності на транспорті: 75-та Міжнар. наук.-техн. конф., 24-25 квіт. 2013 р.: тези доп. – Харків, 2013. – С. 347 – 348.

Здобувач провів підготовку обладнання та виготовив дослідні зразки, брав участь у проведенні мікрорентгеноспектральних та рентгеноструктурних досліджень, в обговорення результатів та формулюванні висновків.

24. Мельник О.М. Исследование параметров уплотнения образцов бинарной наносистемы $ZrO_2 - Al_2O_3$ при электроконсолидации / Э.С. Геворкян, О.М. Мельник // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнар. наук.-практ. конф., 29-31 трав. 2013 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – Ч. I. – 2013. – С. 71.

Здобувачем провів підготовку обладнання та виготовив дослідні зразки, брав участь у проведенні мікрорентгеноспектральних та рентгеноструктурних досліджень, в обговорення результатів та формулюванні висновків.

25. Melnik O.M. The influence of nano- Al_2O_3 quantity on the structure and properties of ceramics of binary system based on nano- ZrO_2 received via electroconsolidation /

E.S. Gevorkyan, O.M. Melnik // The international Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013), 25 aug. – 1 sept. 2013 y., Bukovel: abstract. – Lviv: Eurosvit, 2013. – P. 235.

Здобувачем виготовлено дослідні зразки, досліджено вплив кількості нанопорошку оксиду алюмінію в системі діоксид цирконію-оксид алюмінію на твердість та тріщиностійкість матеріалів, отриманих методом гарячого пресування з прямим пропусканням струму.

26. Мельник О.М. Исследование параметров уплотнения керамики на основе нанопорошков ZrO_2 и WC при электроконсолидации / О.М. Мельник // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: V Междунар. науч.-иннов. мол. конф., 31 окт. – 1 нояб. 2013 г.: текст докл. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2013. – С. 81 – 83.

Здобувачем досліджено вплив температури та алгоритму прикладення тиску при електроконсолідації на структурні та фазові зміни в матеріалах системи діоксид цирконію – карбід вольфраму.

АНОТАЦІЇ

Мельник О.М. Композиційні високоміцні, зносостійкі матеріали поліфункціонального призначення на основі нанопорошків ZrO_2 . На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2014 р.

Дисертацію присвячено розробці високоміцних зносостійких композитів шляхом дослідження закономірностей взаємодії компонентів в сумішах нанопорошків $ZrO_2 - Al_2O_3$ та $ZrO_2 - WC$, кінетики їх ущільнення, структуро- і фазоутворення при одержанні електроконсолідацією щільних матеріалів, вивченню їх механічних властивостей та працездатності при експлуатації. Проведено порівняльні дослідження електроконсолідації матеріалів на основі нанопорошків діоксиду цирконію, отриманих різними методами та встановлено, що в системі $ZrO_2 - Al_2O_3$ найбільш щільну та дрібнозернисту структуру (99 %) можливо отримати із порошків сферичної форми, синтезованих хімічним осадженням. У разі добавки карбиду вольфраму має місце дисперсійне зміцнення, а рівномірний розподіл його в суміші за рахунок сумісного з діоксидом цирконію осадження забезпечує рівномірне по всьому матеріалу підвищене значення твердості. За рахунок високої електропровідності системи забезпечується швидкісний нагрів, що дозволяє інгібувати аномальний ріст зерен. Отримано математичні залежності для розрахунку механічних показників (HV_{10} , K_{1c}), що дозволяють прогнозувати властивості матеріалів із $ZrO_2 - Al_2O_3$ при заданих значеннях концентрацій вихідних компонентів й параметрів електроконсолідації. Розроблені матеріали дозволяють підвищити зносостійкість інструменту з них при волочінні кольорового дроту та гідроабразивній обробці порівняно з відомим інструментом.

Ключові слова: процеси спікання, структуроутворення, технологія, кераміка, композиційні матеріали, електроконсолідація, нанопорошок діоксиду цирконію, тріщиностійкість, міцність.

Мельник О.М. Композиционные высокопрочные, износостойкие материалы полифункционального назначения на основе нанопорошков ZrO_2 . На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2014 г.

Диссертация посвящена разработке высокопрочных износостойких композитов путем исследования закономерностей взаимодействия компонентов в смесях нанопорошков $ZrO_2 - Al_2O_3$ и $ZrO_2 - WC$, кинетики их уплотнения, структуро- и фазообразования при получении горячим прессованием с прямым пропуском высокоамперного тока плотных материалов, изучению их механических свойств и работоспособности при эксплуатации. Проведены сравнительные исследования электроконсолидации материалов на основе нанопорошков диоксида циркония, полученных разными методами, и установлено, что в системе $ZrO_2 - Al_2O_3$ наиболее плотную (99 %) и мелкозернистую структуру можно получить из порошков сферической формы, синтезированных химическим осаждением. При этом обеспечивается высокая производительность технологии компактирования за счет снижения температуры и сокращения времени изотермической выдержки. В случае добавки карбида вольфрама имеет место дисперсионное упрочнение, а равномерное распределение его в смеси за счет совместного с диоксидом циркония осаждения обеспечивает равномерное по всему материалу повышенное значение твердости ($HV_{10}=14,5$ ГПа); максимальное значение прочности (1200 МПа) получено при добавке 10 мас. % WC. За счет высокой электропроводности системы обеспечивается скоростной нагрев и консолидация материала, что позволяет ингибировать аномальный рост зерен.

В результате математической обработки полученных данных получены математические зависимости для расчета данных физико-механических характеристик (твердости по Виккерсу (HV_{10}) и трещиностойкости (K_{1c})), позволяющие прогнозировать свойства материалов системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ при заданных концентрациях исходных компонентов и параметрах электроконсолидации.

Комплексные исследования влияния состава исходной смеси, параметров консолидации на структурообразование позволили установить, что оптимальный уровень значений твердости и трещиностойкости горячепрессованных материалов достигается при формировании во время горячего прессования с прямым пропуском высокоамперного тока плотной мелкодисперсной (средний размер зерен – 0,3 – 0,4 мкм) структуры с однородным распределением элементов в фазах.

Материал на основе нанопорошков $ZrO_2 - Al_2O_3$ прошел испытания в качестве материала волок при волочении проволоки из цветных металлов на базе ООО "Роскермет-БелГУ" (г. Белгород, Россия) и показал высокую износостойкость, что в 2 – 3 раза превышает такой же показатель для твердосплавных волок. Материал на

основе нанопорошков $ZrO_2 - WC$ прошел испытания в качестве материала трубки гидроабразивного сопла при обработке гранита (на базе ООО «Гидрорез», г. Харьков) и показал ресурс работы на 40 % выше по сравнению с трубками, изготовленными из твердого сплава.

Ключевые слова: процессы спекания, структурообразование, технология, керамика, композиционные материалы, электроконсолидация, нанопорошок диоксида циркония, трещиностойкость, прочность.

Melnik O.M. Composite high-strength, wear-resistant materials with multifunctional purpose based on ZrO_2 nanopowders. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.11 – Technology of Refractory Nonmetallic Materials. – Ukrainian State Academy of Railway Transport (UkrSART), Kharkov, 2014.

The thesis is devoted to the development of high-strength wear-resistant composites by studying the regularities of interaction between the components in mixtures of $ZrO_2 - Al_2O_3$ and $ZrO_2 - WC$ nanopowders, kinetics of their densification, structure and phase formation while obtaining dense materials by hot pressing with direct transmission of high-ampere electric current (electroconsolidation) and to studying mechanical properties of these materials and their working capacities in operation as well. Comparative studies of material electroconsolidation based on zirconia dioxide nanopowders obtained by different methods have been carried out. It has been found that the firmest (99 %) and fine-grained structure in a $ZrO_2 - Al_2O_3$ system can be obtained from powders of spherical shape, synthesized by chemical precipitation. At the same time high productive capability of compaction technology is provided by decreasing the temperature and reducing the time of isothermal holding. Dispersive hardening takes place in the case of tungsten carbide addition, and its uniform distribution in the mixture at the expense of simultaneous with zirconia dioxide precipitation provides evenly increased value of hardness throughout the material. Due to high electrical conductivity of the system, high-speed heating and consolidation of the product is ensured and that allows inhibiting abnormal grain growth. Mathematical relations for the calculation of mechanical characteristics (HV_{10} , K_{1c}) have been obtained that allows us to predict properties of hot-pressed materials at specified concentration values of the initial components and the parameters of hot pressing. The developed material allows increasing tool wear resistance during colored wire drawing and hydro-abrasive treatment compared with the known tool.

Key words: sintering process, structure formation, technology, ceramic, composite materials, electroconsolidation, zirconia nanopowder, fracture toughness, strength.



Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»
Пітак Я.М.

Підписано до друку 02.09.2014 р. Формат 60x84/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – різнограф. Ум. друк. арк. 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 801287

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
ЄДРПОУ 31251 від 19.12.2000 р.
